

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Problem Image Mailbox.**

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007762329

WPI Acc No: 1989-027441/ 198904

XRAM Acc No: C89-011918

XRPX Acc No: N89-020835

Ink jet recording method without nozzle blockage - involves applying multivalent salt-contg. liq. to recording material and then applying acidic dye-contg. ink

Patent Assignee: RICOH KK (RICO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 63299970 | A | 19881207 | JP 87133441 | A | 19870530 | 198904 B |
| JP 2675001 | B2 | 19971112 | JP 87133441 | A | 19870530 | 199750 |

Priority Applications (No Type Date): JP 87133441 A 19870530

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-------------|------|-----|-------------|----------|-----------------------------------|
| JP 63299970 | A | | 13 | | |
| JP 2675001 | B2 | 10 | B41M-005/00 | | Previous Publ. patent JP 63299970 |

Abstract (Basic): JP 63299970 A

Method comprises (i) applying colourless or light-coloured liq. contg. multivalent metal salt to a recording material, (ii) then applying ink contg. dye having acidic gp. to the part coated with pretreating liq..

Pref. the colourless or light-coloured liq. contains wetting agent, esp. polyhydric alcohol. Surface tension of the ink is at most 50 dyne/cm. Amt. of multivalent metal salt is 1/10-100 equivs. (1/2-5 equivs.) of the acidic gp. of the dye. Wetting agent is ethylene glycol monobutyl ether, propylene glycol monobutyl ether, diethylene glycol monophenyl ether and/or fluorine-contg. surfactant. Multivalent metal salt is salt of (a) Al, Ca, Mg, Zn, Fe and/or Sn with (b) bromic acid, iodic acid, organic acid and/or nitric acid.

ADVANTAGE - The recording method improves drying property, water resistance, light resistance, and image contrast.

0/7

Title Terms: INK; JET; RECORD; METHOD; NOZZLE; BLOCK; APPLY; MULTIVALENT; SALT; CONTAIN; LIQUID; RECORD; MATERIAL; APPLY; ACIDIC; DYE; CONTAIN; INK
Derwent Class: G05; P75

International Patent Class (Main): B41M-005/00

International Patent Class (Additional): B41J-002/01; B41J-002/015;

B41J-003/04; C09D-011/00

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): G02-A04A; G05-F

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-299970

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)12月7日

B 41 M 5/00
B 41 J 3/04

1 0 1

A-7915-2H
Z-8302-2C
Y-8302-2C
Z-7513-2C
E-7915-2H
8721-4JB 41 M 5/00
C 09 D 11/00

1 0 3

P S Z

1 0 1

審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑮ 発明の名称 インクジェット記録方法

⑯ 特 願 昭62-133441

⑰ 出 願 昭62(1987)5月30日

⑱ 発 明 者 村 上 格 二 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑱ 発 明 者 島 田 勝 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑱ 発 明 者 有 賀 保 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑱ 発 明 者 永 井 希 世 文 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑱ 発 明 者 上 村 浩 之 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑰ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 ⑲ 代 理 人 弁 理 士 佐 田 守 雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

インクジェット記録方法

2. 特許請求の範囲

1. 記録媒体上に多価金属塩を含有する無色又は淡色の液体を付着した後、その液体の付着部分に、酸性基を有する染料を含有するインクを付着させて面像を形成せしめることを特徴とするインクジェット記録方法。

2. 前記無色又は淡色の液体が浸透剤を含んでいる特許請求の範囲第1項記載の記録方法。

3. 前記浸透剤がジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル及び弗素系界面活性剤からなる群より選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第2項記載の記録方法。

4. 前記無色又は淡色の液体が多価アルコールを含んでいる特許請求の範囲第1項記載の記録方法。

5. 前記インクの表面張力が50dyne/cm以下である特許請求の範囲第1項記載の記録方法。

6. 前記多価金属塩がアルミニウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、スズの少なくとも1種と臭素酸、沃素酸、有機酸、硝酸の少なくとも1種とで造塩された化合物である特許請求の範囲第1項記載の記録方法。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明はインクジェット記録方法に関し、詳しくは、ノズルからのインクの噴射に先立って記録媒体上にそのインクを良好に定着させるための無色又は淡色の液体を付着させるようにしたインクジェット記録方法に関する。

〔従来技術〕

インクジェット記録方法は(イ)高速記録が可能である、(ロ)記録媒体に非接触であるため記録媒体には普通紙をはじめ種々のものが使用可能である、(ハ)カラー記録が可能である、等の利点を有していることから近時

大いに活用されている。

その一方で、このインクジェット記録方法はノズルの目詰りという問題が残されている。これを解決するには、ノズル先端部の形状、構造に工夫を加えることの他に、染料として溶媒に対し溶解性の高いものがインクに使用されることが必要とされている。だが、一般に溶解性の高い染料をインクに使用すると得られた画像の耐久性（溶媒が水の場合は耐水性）が悪くなる傾向がある。

こうした欠陥を解消する手段として(1)記録紙に染料を定着するための材料をあらかじめ塗工しておく（特開昭56-86789号、特開昭55-144172号、特開昭56-84992号などの公報に記載）、(2)印字した画像に染料とレーキを形成する耐水化剤を付与する（特開昭55-150395号公報に記載）等が提案されている。しかし、前記(1)の方法では記録媒体として特定の記録紙を用いる必要がある。前記(2)の方法では耐水性の問題は解決されるものの、

て使用する（特開昭52-53012号、特開昭56-89594号などの公報に記載）、(5)インク中に界面活性剤等インクの浸透性を高めるための化合物を添加してインクの表面張力を低下せしめる（特開昭55-65269号公報に記載）、(6)本来的に表面張力の低いアルコール、ケトン等の有機溶媒を主体とするインクを用いる、(7)揮発性の溶媒を主体としたインクを用いる（特開昭55-66976号公報に記載）、等が提案されている。しかし、前記(3)(4)の方法では、前記(1)と同様、特定の記録媒体を用いる必要がある。前記(5)(6)の方法では乾燥性は確かに高まるものの、インクの媒体(キャリア)とともにインク中の染料も同様に相当浸み込んでしまうため、染料が記録用紙の奥深くまで浸透しやすく、画像濃度が低下したり、画像の鮮明性が低下しやすいなどの不都合がみられる。また、記録表面に対する濡れ性が向上するためフェザリングが発生したり、解像力が低下する（表面方向にイ

印字後の画像の乾燥性、画像の解像性、画像濃度などに対してはまったく又は僅かしか効果がないため、記録媒体として適用されるものは可成り制限されてしまう。

また、これまでのインクジェット記録方法で使用されているインクによって一般のオフィスで使用されている記録用紙（記録媒体）に印字すると乾燥時間が遅く、記録用紙供給系でのオフセットによる地汚れや、スミアが発生したり、特にカラー記録の場合には記録用紙（記録媒体）の単位面積当りに付与させるインク量が多い（多色の重ねになることによる）ため、インクが不要の部分に流れ出して画像がにじんでしまう欠点がある。

かかる乾燥性の問題を解決するための手段として(3)サイズ剤を添加しないか又はその添加量を少なくした紙を記録媒体として使用する（特開昭52-74340号公報に記載）、(4)表面に白色顔料又は水溶性高分子材料を主成分としたコート層を設けた紙を記録媒体とし

ンクが拡がりドット径が大きくなる）などの不都合もみられる。前記(7)の方法では記録用紙へのインクの浸透が速まりそれと同時に記録用紙表面からの溶媒の蒸発も生じやすく速乾性は充足されるが、前記(6)と同様な不都合が認められるのに加えて、ノズル部での溶媒の蒸発による目詰りが生じやすい。

更に、印字画像のシャープネスを向上する手段として(8)記録媒体上にあらかじめカルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル等のポリマーの溶液を噴射してから印字する方法が提案されている（特開昭56-89595号公報に記載）。この(8)の方法によればシャープネスの向上効果は得られるが、ポリマー溶液が高粘度であるためその溶液自体の乾燥性が悪く、加えて印字したインクの乾燥性も通常の紙に印字した場合に比較して改善効果があまり認められないという欠点がある。

こうした実情を反映して、上記のごとき欠

陥の生じないインクジェット記録方法の改善が望まれている。

(目 的)

本発明はかかる要望にそったもので、印字後の画像の乾燥性、耐水性、耐光性、解像度、鮮明性、シャープネスなどを向上させ、更にその印字後の画像濃度を高めるとともにノズルの目詰りを防止し、プリンターの信頼性を高めるようにしたインクジェット記録方法を提供するものである。

(組 成)

本発明のインクジェット記録方法は、記録媒体上に多価金属塩を含有する無色又は淡色の液体を付着した後、その液体の付着部分に、酸性基を有する染料を含有するインクを付着させて画像を形成せしめることを特徴としている。

ちなみに、本発明者らは、記録媒体へのインクの付着に先立って、多価金属塩を含有する無色又は淡色の液体（以降「多価金属塩含

ニッケル Ni(II) 、コバルト Co(II) 、バリウム Ba(II) 、鉛 Pb(II) 、ジルコニウム Zr(IV) 、チタン Ti(IV) 、アンチモン Sb(III) 、ビスマス Bi(III) 、タンタル Ta(V) 、砒素 As(III) 、セリウム Ce(III) 、ランタン La(III) 、イットリウム Y(III) 、水銀 Hg(II) 、ベリリウム Be(II) などがあげられ、中でも色調（無色に近いもの）、コスト、安全性などを考慮すると Al(III) 、 Ca(II) 、 Mg(II) 、 Zn(II) 、 Fe(II) 、 Fe(III) 、 Sn(II) 、 Sn(IV) が特に好ましい。

これらの多価金属イオンの他、アルカリ金属、アンモニウム、水素などの一価の陽イオンを含む複塩を使用することもできる。

陰イオンの例としてはフッ素 F^- 、塩素 Cl^- 、臭素 Br^- 、ヨ素 I^- などのハロゲン元素の陰イオン；硝酸イオン NO_3^- 、硫酸イオン SO_4^{2-} ；硼酸、酢酸、乳酸、マロン酸、酪酸、マレイン酸、安息香酸など有機カルボン酸の陰イオン；ベンゼンスルホン酸、ナフトールスル

有溶液」と称することがある）多価金属塩含有溶液を記録媒体に付着させ、続いて、その多価金属塩含有溶液の付着されたところに、酸性基を有する染料を含有したインクを画像状に供給するようにすれば、前記多価金属塩における陽イオンと前記染料中の酸性基とが結合して溶媒に不溶又は難溶の塩から形成される画像が得られること、更に解像度に優れた高濃度の画像が得られることを確めた。本発明はそれに基づいてなされたものである。

以下に本発明方法をさらに詳細に説明する。

前述のとおり、本発明のインクジェット記録方法においては、まず記録媒体上に多価金属塩を含有する無色又は淡色の液体が付着される。

この多価金属塩における陽イオンの例としてはアルミニウム Al(III) 、カルシウム Ca(II) 、マグネシウム Mg(II) 、銅 Cu(II) 、鉄 Fe(II) 及び Fe(III) 、亜鉛 Zn(II) 、スズ Sn(II) 及び Sn(IV) 、ストロンチウム Sr(II) 、

フオン酸、アルキルベンゼンスルホン酸などの有機スルホン酸の陰イオン；チオシアニオン SCN^- 、チオ硫酸イオン $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、リン酸イオン PO_4^{3-} 、亜硝酸イオン NO_2^- 等が挙げられる。

多価金属塩含有溶液をインクジェット法により記録媒体に付着せしめるには、ノズルの目詰り、保存性などを配慮して、多価金属塩を水及び／又は有機溶媒（メタノール、エタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類など）によく溶解したものを用いるのが有利である。

各溶液に対する溶解性は陰イオンの効果が大きく、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- および有機酸のイオンが上記の陰イオンの中で特に溶解性に優れ好ましい例である。

多価金属塩含有溶液中の多価金属塩の含有量は特に制限されるものではないが、後から付与されるインクの染料の酸性基に対して1/10～100当量倍好ましくは1/2～5当量倍の多

価金属が記録媒体に付与されるようになされていることが適当である。

多価金属塩含有溶液は、これが記録媒体に付与された後には速かに乾燥することが特に高速で印字をする場合に要求される。また、印字されたインクも速かに浸透することが要求される。この要求を満足させるために透明な液体(多価金属塩含有溶液)自体および/又はインクの記録媒体への浸透性を高めるための化合物を多価金属塩含有溶液に添加することが望ましい。

この浸透性を高めるための化合物(浸透剤)の例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンアルキルソルビタンエステル類、ポリオキシエチレンアルキルアミン類、グリセリン脂肪酸エステル類、ソルビタン脂肪酸エステル類、プロピレングリコール脂肪酸エステル類、ポリオ

キシエチレングリコール脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤；アルキル硫酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸液、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、N-アシルアミノ酸塩類、アルキルスルホコハク酸塩類、アルキルリン酸塩類等の陰イオン系界面活性剤；ベンザルコニウム塩類などの4級アミン類等の陽イオン系界面活性剤；パーフルオロアルキルリン酸エステル類、パーフルオロアルキルカルボン酸塩類、パーフルオロアルキルベタイン類等のフッ素系界面活性剤などがあげられる。

これらの中でより具体的に好ましい浸透剤は、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、フッ素系界面活性剤であり、これらは浸透性を高める効果が大い。

多価金属塩含有溶液中へのこれら浸透剤の

添加量は、使用される浸透剤の種類により幾分異なるが30重量%以下、好ましくは0.001~30重量%、より好ましくは0.1~15重量%くらいが適当である。

この他に、多価金属塩含有溶液に添加するものとしては、通常のインクジェット記録方法に用いられるインクに従来より添加されるものが同様に使用できる。例えば、粘度調整剤、防腐剤(防腐防霉剤を含む)、pH調整剤、紫外線吸収剤などがある。

粘度調整剤としては、多価アルコールの使用がノズル部の目詰り防止効果をもち併せていることから特に望ましい。多価アルコールの例としてエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。これらの多価アルコールの添加量は0~70重

量%が適当であり特に好ましくは5~35重量%である。多価アルコール以外の粘度調整剤としては、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールのアルキルエーテル類、多価アルコールのエステル類、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン等の複素環水溶性化合物等があげられる。これら粘度調整剤は前記多価金属塩を良く溶解することのできるものが望ましいことから特にエチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンの使用が有利である。

防腐剤としてはデヒドロ酢酸塩、ソルビン酸塩、安息香酸塩、ペンタクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、2,4-ジメチル-6-アセトキシ-m-ジオキサン、1,2-ベンズチアゾリン-3-オン等の化合物をあげることができる。

pH調整剤には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属類、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸アルカリ類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が用いられる。更にpHの緩衝性を得るためにリン酸ナトリウム、ショウ酸ナトリウムのような塩類を添加することができる。多価金属塩含有溶液のpH値は、用いた多価金属塩が沈澱を生じないこと、多価金属塩含有溶液がそれに接する部材を浸さないこと等を考慮して決められるべきであり、システムを構成する部材、用いる多価金属塩により適当なpH値を選択しなければならない。従って、多価金属塩含有溶液のpH値は3~13好ましくは7~11くらいが適当である。

次に酸性基を有する染料を含有するインクについて述べると、ここでの染料は多価金属の陽イオンと錯合して溶液に不溶又は懸濁の塩を形成するものであって、特に分子中に $-SO_3^-$ 、 $-COO^-$ 、 $-O^-$ の酸性基を有する染料が

用いられる。カラーインデックの分類に従えば、酸性染料、反応性染料、直接染料がこれらの酸性基を有するものである。

具体的な染料の例としては、次のものを挙げる事が出来る。

酸性染料としてはC.I.アシッド・イエロー17, C.I.アシッド・イエロー23, C.I.アシッド・イエロー42, C.I.アシッド・イエロー44, C.I.アシッド・イエロー79, C.I.アシッド・イエロー142, C.I.アシッド・レッド35, C.I.アシッド・レッド42, C.I.アシッド・レッド52, C.I.アシッド・レッド82, C.I.アシッド・レッド87, C.I.アシッド・レッド92, C.I.アシッド・レッド134, C.I.アシッド・レッド249, C.I.アシッド・レッド254, C.I.アシッド・レッド289, C.I.アシッド・ブルー1, C.I.アシッド・ブルー9, C.I.アシッド・ブルー15, C.I.アシッド・ブルー59, C.I.アシッド・ブルー93, C.I.アシッド・ブルー249, C.I.アシッド・

ブラック2, C.I.フード・ブラック2などが例示できる。

直接染料としてはC.I.ダイレクト・イエロー33, C.I.ダイレクト・イエロー44, C.I.ダイレクト・イエロー50, C.I.ダイレクト・イエロー86, C.I.ダイレクト・イエロー144, C.I.ダイレクト・オレンジ26, C.I.ダイレクト・オレンジ102, C.I.ダイレクト・レッド4, C.I.ダイレクト・レッド95, C.I.ダイレクト・レッド242, C.I.ダイレクト・レッド9, C.I.ダイレクト・レッド17, C.I.ダイレクト・レッド28, C.I.ダイレクト・レッド81, C.I.ダイレクト・レッド83, C.I.ダイレクト・レッド89, C.I.ダイレクト・レッド225, C.I.ダイレクト・レッド27, C.I.ダイレクト・ブルー15, C.I.ダイレクト・ブルー76, C.I.ダイレクト・ブルー86, C.I.ダイレクト・ブルー200, C.I.ダイレクト・ブルー201, C.I.ダイレクト・ブルー202, C.I.ダイレクト・ブラック19,

C.I.ダイレクト・ブラック22, C.I.ダイレクト・ブラック32, C.I.ダイレクト・ブラック51, C.I.ダイレクト・ブラック154などが例示できる。

反応性染料としてはC.I.リアクティブ・イエロー17, C.I.リアクティブ・レッド6, C.I.リアクティブ・ブルー2などが例示できる。

一般のインクジェット記録方法では得られた面紙の耐水性を得るために使用できる染料が限定されてしまう。すなわち、耐水性の点からは一般には直接染料を用いることになるが、本発明方法においては、耐水性は多価金属により高められかつ耐光性も向上するので、酸性染料のように溶解性が高く目録りを生じにくい染料、より色調の優れた染料を用いることができる。また、本発明方法においては、一般のインクジェット記録方法とは逆に、染料1分子当りの酸性基の数が多く耐水性が向上するため、酸性基数の増加により高い

溶解性を染料に与えることができる。従って、本発明方法に使用できる染料は上記のカラー・インデックスに記載されたものに限定されるものではない。

これら染料のインク中の含有量は0.2～20重量%好ましくは0.5～7重量%である。

インクはこれら染料を水、有機溶媒(メタノール、エタノールのごときアルコール類; アセトン、メチルエチルケトンのごときケトン類など)等の溶媒に溶解させて調製される。これら溶媒のうち染料の溶解性、安定性を配慮すると水の使用が最も好ましい。

先に触れたように、多価金属塩含有溶液に浸透剤を添加させておくようにすればインクの乾燥性は向上するが、このインクの乾燥性を一層向上せしめるためにはインク中にも浸透剤を加えて、インクの表面張力を50dyne/cm以下にすることが特に好ましい。浸透剤としては多価金属塩含有溶液に必要により添加されるものと同様なものを用いることができ

る。インクへの浸透剤の添加量は、表面張力が低下し過ぎて印字が不能になったり、画像のにじみが生じたり、ドット径の広がりが大きくなり過ぎない範囲で選択すべきであり、従って、表面張力としては30～50dyne/cmの範囲となる量で浸透剤が添加されるのが望ましい。

その他、通常のインクジェット記録方法でのインクに加えられているものと同様な添加物が本発明方法でのインクにも添加されてよく、これには前記の多価金属塩含有溶液の説明で記載した多価アルコール等の湿潤剤、粒度調整剤、防腐防曇剤、pH調整剤などがあげられる。

記録媒体は特に限定されるものではなく、従来から使用されているサイズ加工のないかあるいは弱サイズの紙、一般に上質紙として市販されているサイズ加工された紙、中質紙、和紙、木綿、アセテート、ナイロン等の繊維およびそれらの繊維でつくられた織物、ポリ

ビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、エチルセルロース等の親水性の高分子化合物を表面に塗布したポリエステル、ポリカーボネート等のプラスチックフィルムが記録媒体の例として挙げられる。乾燥性の点から特に本発明方法で好ましいのは、サイズ加工された紙および織物に対して印字を行なう場合である。

本発明のインクジェット記録方法は、これら多価金属塩含有溶液(多価金属の塩を含有する無色又は淡色の液体)、インク(酸性基を有する染料を含有するインク)および記録媒体を用い、先ず、多価金属塩含有溶液をインクによって印字を行なうのに先立って(望ましくは印字を行なう直前に)記録媒体に付着せしめ、特に記録媒体を加熱したり強制的な乾燥を行なうことなく、多価金属塩含有溶液を付着せしめた部分に前記のインクを付着せしめることによって、染料中の酸性基と多価金属塩中の陽イオンとが結合して溶媒に不溶

又は難溶の塩が形成され、これが画像として表われるというものである。

多価金属塩含有溶液を記録媒体に付着せしめる方法としては、スプレー、ローラーにより記録媒体の全面に多価金属塩含有溶液を付着せしめる方法、記録媒体を多価金属塩含有溶液に浸漬した後スクイズローラー等により余剰の多価金属塩含有溶液を絞り取る方法などが考えられるが、多価金属塩含有溶液を後にインクが付着される部分にのみ選択的に付着させかつその溶液を均一に塗布しうるインクジェット方式により行なわれるのが最も好ましい。

ただし、多価金属塩含有溶液をインクジェット方式により付着せしめる場合にも、多価金属塩含有溶液の1滴が記録媒体上で形成するドット径と、インクの1滴がつくるドット径とがほぼ等しければ、多価金属塩含有溶液を選択的に付着せしめる時に、多価金属塩含有溶液の付着させる位置とインクが付着する

位置とが完全に一致しなくてはならないので、両液の噴射位置の調整が困難である。従って (a) 多価金属塩含有溶液を噴出するノズルの径をインクの噴出するノズルの径よりも大きくする、(b) 多価金属塩含有溶液の粘度をインクの粘度よりも低くしてインクと同条件で吐出せしめた時にインク滴よりも多価金属塩含有溶液の滴の径が大きくなるようにする、等の方法により多価金属塩含有溶液の記録媒体上での多価金属塩含有溶液のドット径をインクのドット径に比較して大きくしておく方が好ましい。あるいは (c) 多価金属塩含有溶液とインクとのドット径に差をつけることが困難な場合にはインクの印字倍号を処理することにより、インクが印字される部分よりも例えば1ドット分画像の周辺に余分に多価金属塩含有溶液を付着する方法が好ましい。

多価金属塩含有溶液が灰色又は淡色でなければならない一つの理由は、前記のとおり、

与えられる。最も好ましいのは多価金属塩含有溶液が記録媒体に浸透し、記録媒体表面に見かけ上多価金属塩含有溶液がなくなった直後からその数秒後の間にインク滴が付着することである。インク滴が付着する時に多価金属塩含有溶液が記録媒体表面に残っていると、インクの飛散による画像周辺の汚れが発生したり、インクが多価金属塩含有溶液側に移行して画像にじみが生じたりし易い。逆に、多価金属塩含有溶液の付着から時間が経過し過ぎると、多価金属塩含有溶液中の多価金属とインク中の染料の反応が遅くなったり、多価金属塩含有溶液中の浸透剤の効果が小さくなりインクの乾燥が遅くなったりしてしまう。

インクが付着する時の多価金属塩含有溶液の付着状態を制御するためには、プリンターにおける多価金属塩含有溶液を吐出せしめるヘッドとインクを吐出せしめるヘッドとの相対位置の調整、多価金属塩含有溶液への浸透剤の付加量の調整を行なえば良い。

多価金属塩含有溶液がインクの付着により形成される画像の周辺にも付着せしめるためである。多価金属塩含有溶液が灰色又は淡色でなければならないもう一つの理由は、印字された(形成された)画像がインクだけで印字したものとほぼ同一にするためである。そうしたことから、これらが問題とならない範囲で多価金属塩含有溶液は実質的に灰色又は淡色であればよく、換言すれば、画像周辺への多価金属塩含有溶液の付着が認識できない程度、特にカラー画像を形成した場合に色再現が不良とならない程度に灰色又は淡色であれば良い。

多価金属塩含有溶液を記録媒体に付着せしめ、脱いてインクを付着させるまでの時間は印字品質(画像品質)に影響を与える重要な要因である。この時間は多価金属塩含有溶液およびインク滴の径、液滴の飛行速度、多価金属塩含有溶液の記録媒体中への浸透速度、インクの表面張力等の要因により適当な範囲が

多価金属塩含有溶液およびインクを記録媒体に付着せしめるには、種々提案されているインクジェット方式を用いることができる。これらの方式については例えば前田 淳次氏の提案に係るテレビジョン学会誌37 (7) 540 (1983)にも記載されている。代表的な方式は荷電制御形の逆噴射方式; カイザー式、グールド式、バブルジェット式、ステンメ式などのオンディマンド方式である。

実施例

(ここでの%は重量基準である。)

まず下記の処方によって6種の多価金属塩含有溶液、19種のインク(5種のイエローインク、7種のマゼンタインク、5種のシアンインク、2種の黒色インク)を調製した。

(多価金属塩含有溶液 P-1)

| | |
|--|-------|
| Al(NO ₃) ₃ ・9H ₂ O | 4.0% |
| グリセリン | 10.0% |
| エチレングリコール | 11.0% |
| ジェチレングリコール | 20.0% |

特開昭63-299970 (8)

| | |
|---------------------|-------|
| ジエチレングリコールモノブチルエーテル | 12.0% |
| 精製水 | 43.0% |

(多価金属塩含有溶液 P-2)

| | |
|---------------------|-------|
| 乳酸カルシウム | 5.0% |
| グリセリン | 10.0% |
| エチレングリコール | 15.0% |
| ジエチレングリコール | 23.0% |
| ジエチレングリコールモノブチルエーテル | 5.0% |
| 精製水 | 42.0% |

(多価金属塩含有溶液 P-3)

前記 P-1 の $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ にかえて $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用いたもの。

(多価金属塩含有溶液 P-4)

前記 P-2 の乳酸カルシウムにかえて ZnBr_2 を用いたもの。

(多価金属塩含有溶液 P-5)

| | |
|--|------|
| $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 4.0% |
| グリセリン | 5.0% |

| | |
|---------------------|-------|
| C. I. アシッド・イエロー-17 | 3.0% |
| グリセリン | 10.0% |
| エチレングリコール | 15.0% |
| ジエチレングリコール | 26.0% |
| プロピレングリコールモノブチルエーテル | 2.0% |
| デヒドロ酢酸ソーダ | 0.3% |
| 精製水 | 残部 |

(イエローインク Y-3)

前記インク Y-1 の C. I. アシッド・イエロー-23 にかえて C. I. ダイレクト・イエロー-142 を用いたもの。

(イエローインク Y-4)

| | |
|--------------------|-------|
| C. I. アシッド・イエロー-17 | 3.0% |
| グリセリン | 10.0% |
| エチレングリコール | 15.0% |
| ジエチレングリコール | 28.0% |
| デヒドロ酢酸ソーダ | 0.3% |
| 精製水 | 残部 |

(イエローインク Y-5)

| | |
|---------------------|-------|
| ジエチレングリコール | 17.0% |
| ジエチレングリコールモノブチルエーテル | 8.0% |
| 精製水 | 66.0% |

(多価金属塩含有溶液 P-6)

| | |
|---------------------------------|-------|
| SnBr_4 | 4.0% |
| グリセリン | 5.0% |
| ジエチレングリコール | 25.0% |
| フッ素系界面活性剤 (住友 3 M 社製 FC-430) | 1.0% |
| 精製水 | 65.0% |

(イエローインク Y-1)

| | |
|---------------------|-------|
| C. I. アシッド・イエロー-23 | 3.0% |
| グリセリン | 10.0% |
| エチレングリコール | 15.0% |
| ジエチレングリコール | 24.0% |
| ジエチレングリコールモノブチルエーテル | 4.0% |
| デヒドロ酢酸ソーダ | 0.3% |
| 精製水 | 残部 |

(イエローインク Y-2)

| | |
|------------------------|-------|
| C. I. ダイレクト・イエロー-142 | 3.0% |
| グリセリン | 5.0% |
| ジエチレングリコール | 22.0% |
| ジエチレングリコールモノブチルエーテル | 3.0% |
| 2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム | 0.2% |
| 精製水 | 残部 |

(マゼンタインク M-1)

前記インク Y-1 の C. I. アシッド・イエロー-23 にかえて C. I. アシッド・レッド 92 を用いたもの。

(マゼンタインク M-2)

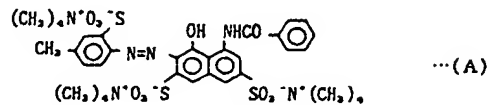
前記インク Y-2 の C. I. アシッド・イエロー-17 にかえて C. I. アシッド・レッド 254 を用いたもの。

(マゼンタインク M-3)

前記インク Y-1 の C. I. アシッド・イエロー-23 にかえて C. I. アシッド・レッド 35 を用いたもの。

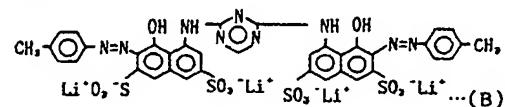
(マゼンタインク M-4)

前記インク Y-2 の C. I. アシッド・イエロー 17 にかえて下記構造式 (A) の染料を用いたもの。



(マゼンタインク M-5)

前記インク Y-1 の C. I. アシッド・イエロー 23 にかえて下記構造式 (B) の染料を用いたもの。



(マゼンタインク M-6)

前記インク Y-4 の C. I. アシッド・イエロー 17 にかえて C. I. アシッド・レッド 254 を用いたもの。

(マゼンタインク M-7)

用いたもの。

(シアニンインク C-5)

前記インク Y-5 の C. I. ダイレクト・イエロー 23 にかえてダイレクト・ブルー 86 を用いたもの。

(黒色インク B 2-1)

前記インク Y-1 の C. I. アシッド・イエロー 23 にかえて C. I. フード・ブラック 2 を用いたもの。

(黒色インク B 2-2)

前記インク Y-5 の C. I. ダイレクト・イエロー 142 にかえて C. I. ダイレクト・ブラック 154 を用いたもの。

また、これらとは別に 3 種の多価金属塩含有溶液 (Q-1) と (Q-2) 及び (Q-3) と、4 種のインク (イエローインク Y'、マゼンタインク M'、シアニンインク C' 及び黒色インク B 2')

前記インク Y-5 の C. I. ダイレクト・イエロー 142 にかえて上記構造式 (A) の染料を用いたもの。

(シアニンインク C-1)

前記インク Y-1 の C. I. アシッド・イエロー 23 にかえて C. I. ダイレクト・ブルー 86 を用いたもの。

(シアニンインク C-2)

前記インク Y-1 の C. I. アシッド・イエロー 23 にかえて C. I. ダイレクト・ブルー 9 を用いたもの。

(シアニンインク C-3)

前記インク Y-2 の C. I. アシッド・イエロー 17 にかえて C. I. ダイレクト・ブルー 86 を用いたもの。

(シアニンインク C-4)

前記インク Y-4 の C. I. アシッド・イエロー 17 にかえて C. I. ダイレクト・ブルー 86 を

(多価金属塩含有溶液 Q-1)

| | |
|--|-------|
| A 2 (NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O | 4.0% |
| グリセリン | 10.0% |
| エチレングリコール | 11.0% |
| ジエチレングリコール | 32.0% |
| 精製水 | 43.0% |

(多価金属塩含有溶液 Q-2)

前記 P-1 の A 2 (NO₃)₃ · 9 H₂O の代りに A 2 (SO₄)₃ を用いたもの。

(多価金属塩含有溶液 Q-3)

前記 P-1 の A 2 (NO₃)₃ · 9 H₂O の代りに A 2 C 2 を用いたもの。

(イエローインク Y')

| | |
|---------------------|-------|
| C. I. アシッド・イエロー 23 | 3.0% |
| グリセリン | 10.0% |
| エチレングリコール | 15.0% |
| ジエチレングリコール | 14.0% |
| ジエチレングリコールモノブチルエーテル | 14.0% |
| デヒドロ酢酸ソーダ | 0.3% |

精製水

残 部

(このインクY'は前記インクY-1中のジエチレングリコールモノブチルエーテルを増量したものである。)

(マゼンタインクM')

前記インクY'のC.I.アシッド・イエロー23にかえてC.I.アシッド・レッド92を用いたもの。

(シアンインクC')

前記インクY'のC.I.アシッド・イエロー23にかえてC.I.ダイレクト・ブルー86を用いたもの。

(黒色インクB₂')

前記インクY'のC.I.アシッド・イエロー23にかえてC.I.フード・ブラック2を用いたもの。

これら多価金属塩含有溶液及びインクを用い、カイザー型オンディマンドインクジェッ

トプリンター或いは荷電制御型インクジェットプリンターによって表-1に示したとき印字を市販の上質紙に行なった。

(以下余白)

表-1

| No | 射法 | 多価金属塩 | | イ ン ク | | | |
|----|----|-------|------|-------|-----|-------------------|--|
| | | 含有溶液 | イエロー | マゼンタ | シアン | ブラック | |
| 1 | ○ | P-1 | Y-1 | M-1 | C-1 | B ₂ -1 | |
| 2 | ○ | P-2 | Y-2 | M-2 | C-3 | B ₂ -1 | |
| 3 | ○ | P-3 | Y-3 | M-3 | C-2 | B ₂ -1 | |
| 4 | ○ | P-4 | Y-4 | M-6 | C-4 | B ₂ -1 | |
| 5 | ○ | P-5 | Y-2 | M-2 | C-2 | B ₂ -1 | |
| 6 | ○ | P-1 | Y-3 | M-4 | C-2 | B ₂ -1 | |
| 7 | ○ | P-3 | — | M-5 | — | — | |
| 8 | ○ | P-6 | Y-5 | M-7 | C-5 | B ₂ -2 | |
| 9 | ○ | なし | Y-1 | M-1 | C-1 | B ₂ -1 | |
| 10 | ○ | なし | Y-5 | M-7 | C-5 | B ₂ -2 | |
| 11 | ○ | Q-1 | Y-1 | M-1 | C-1 | B ₂ -1 | |
| 12 | ○ | なし | Y' | M' | C' | B ₂ ' | |
| 13 | ○ | Q-1 | Y-4 | M-6 | C-4 | — | |
| 14 | ○ | Q-1 | — | M-5 | C-4 | — | |
| 15 | ○ | Q-2 | Y-1 | M-1 | C-1 | B ₂ -1 | |
| 16 | ○ | Q-3 | Y-1 | M-1 | C-1 | B ₂ -1 | |

注1) 印字方式で、○とあるのはオンディマンド方式、Cとあるのは荷電制御方式を表わしている。ここで、これらプリンターの概略は次のとおりである。

(1) カイザー型オンディマンドインクジェットプリンター

直径60μmのノズルおよびインク室、励振子を9個有するヘッドを5個準備し、それぞれ多価金属塩含有溶液、イエローインク、マゼンタインク、シアンインク、ブラックインクの噴射を行なうのに使用した。第1図はプリンターキャリッジ部の平面図、第2図はキャリッジ部の側面図、第3図はヘッド(1個)の正面図である。キャリッジ1はシャトル2上を走査(第1図に示した矢印方向に走査)され、キャリッジ1上に設けられた多価金属塩含有溶液用カートリッジ3Pから多価金属塩含有溶液がそのヘッド部31Pに供給され、また、インク用カートリッジ3Y、

$$\left(1 - \frac{\text{光照射前の主色濃度}}{\text{光照射後の主色濃度}}\right) \times 100(\%)$$

| 試料名 | 面位角度 | | | | 耐水性 | | | | 耐光性 | | | | 乾燥時間 (sec) | 試験方法 | 試験結果 | 試験場所 | |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------------|------|------|------|---|
| | Y | | M | | Y | | M | | Y | | M | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | | | | | |
| 1 | 0.76 | 1.05 | 1.07 | 1.07 | 1.07 | 1.07 | 1.07 | 1.07 | 1.07 | 1.07 | 1.07 | 1.07 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0.75 | 1.02 | 1.05 | 1.05 | 1.05 | 1.05 | 1.05 | 1.05 | 1.05 | 1.05 | 1.05 | 1.05 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 0.72 | 0.98 | 1.01 | 1.05 | 9 | 20 | 3 | 15 | 6 | 6 | 0 | 3 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | 0.75 | 1.04 | 1.11 | 1.04 | 16 | 16 | 7 | 13 | 6 | 5 | 1 | 3 | 2-5 (0.1g) | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.75 | 1.03 | 1.03 | 1.06 | 18 | 16 | 5 | 12 | 5 | 5 | 0 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 6 | 0.71 | 0.99 | 1.02 | 1.05 | 8 | 10 | 9 | 15 | 6 | 4 | 0 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | — | 0.98 | — | — | — | 8 | — | — | — | 7 | — | — | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 8 | 0.68 | 0.98 | 1.04 | 1.02 | 6 | 8 | 7 | 2 | 5 | 7 | 0 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 9 | 0.68 | 0.93 | 0.92 | 0.98 | 57 | 30 | 48 | 45 | 6 | 21 | 2 | 6 | 20-40 | x | — | x | 0 |
| 10 | 0.62 | 0.89 | 0.92 | 0.95 | 33 | 65 | 52 | 12 | 8 | 10 | 2 | 7 | 15-20 | x | — | x | 0 |
| 11 | 0.72 | 1.00 | 0.99 | 1.05 | 23 | 11 | 10 | 15 | 4 | 13 | 0 | 3 | 30-90 | Δ | 0 | x | 0 |
| 12 | 0.65 | 0.90 | 0.88 | 0.92 | 53 | 26 | 45 | 40 | 6 | 21 | 2 | 4 | 2 | x | — | 0 | 0 |
| 13 | 0.73 | 1.01 | 1.00 | 1.01 | 12 | 14 | 8 | 13 | 6 | 5 | 0 | — | 70-180 | Δ | 0 | x | 0 |
| 14 | — | 0.94 | 0.98 | — | — | 15 | 12 | — | — | 5 | 0 | — | 50-100 | x | 0 | — | 0 |
| 15 | 0.74 | 1.03 | 1.07 | 1.09 | 15 | 8 | 4 | 8 | 4 | 12 | 1 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 16 | 0.76 | 1.05 | 1.08 | 1.07 | 13 | 10 | 4 | 10 | 4 | 14 | 0 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | x |

注5) 乾燥時間は印時後濾紙にインクが転写しなくなるまでの時間を測定した。

注6) 画像にじみはフェザリングの有無を目視にて判定した。×は顕著なフェザリングが観察されたもの、△は中程度のフェザリングが観察されたもの、○はほとんどフェザリングが観察されなかったものを意味している。

注7) 色調は目視で判定し、ここで多価金属塩含有溶液の付着が認められるかほとんど認められないこと及びなしと色調に大差ないもの○、またこれらに明らかな差があるものを×とした。

注8) 画像の鮮明性は2色重ねのベタ画像部で画像周辺のインクの流れ出しの有無を目視で判定し、流れのあるものを×、流れのないものを○とした。

注9) ノズルの目詰りテストは印字した後、

向上する。

(ロ)染料が集合体となるため、染料が紙の内部まで浸透せずに紙の表面近傍にとどまるため、画像の鮮明性、濃度が向上する。また紙の表面方向にも溶媒が浸透するのみで染料が拡がらないためシャープネスがよく、解像度の高い画像が得られる。

(ハ)染料が集合体となるため上記のように紙の表面方向への色材の浸透が迎えられため、表面張力が低く乾燥し易いインクを用いても画像にじみを生じない。従って乾燥性を向上できる。

(ニ)多価金属塩含有溶液中の浸透剤により表面張力の高いインクを用いても乾燥性は高まる。

(ホ)染料と多価金属との集合体の耐光性は染料が集合体を形成しない場合に比較して向上する(但し、理由は明らかになっていない)。

(ヘ)耐水性を考慮せずにインクに使用する染

印字操作を休止したままで20℃、65%RHの環境で2か月間放置し、放置後再び正常な印字が可能が否かを調べた。○は目詰りなし、×は目詰りありを表わしている。

注10) 保存性はインクおよび多価金属塩含有溶液をポリエチレン製の容器に入れ-20℃、4℃、20℃、50℃、70℃のそれぞれの条件下で3か月間保存し、保存前後の粘度、表面張力、電気伝導度の変化、および沈澱物析出の有無を調べた。○は保存性良好、×は保存性不良を表わしている。

【効果】

本発明のインクジェット記録方法によれば下記のような効果がもたらされる。

(イ)インク中の染料と多価金属塩含有溶液中の多価金属陽イオンとが結合し、多価金属を媒介として染料が結合し、水不溶の集合体を形成するため、画像の耐水性が著しく

料が選択できるため耐ノズル目詰り性、色調の改良が可能である。

4. 図面の簡単な説明

第1図はカイザー型オンディマンドインクジェットプリンターのキャリッジ部の平面図、第2図はその側面図、第3図はインクヘッドの正面図である。

第4図は記録媒体上に画像形成(印字)がなされた様子を表わした図である。

第5図は2値荷電制御型インクユニットの概略を示した図、第6図はこのユニットを採用したプリンターで印字を行なう様子を表わした図である。

第7図はプリントヘッドの配置を示した図である。

1…キャリッジ

2…シャトル(キャリッジガイド)

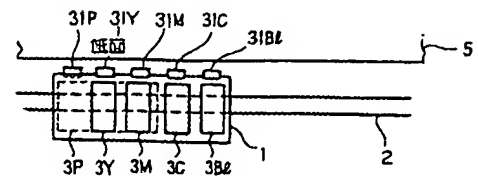
21…キャリッジ送りネジ

3P…多価金属塩含有溶液用カートリッジ

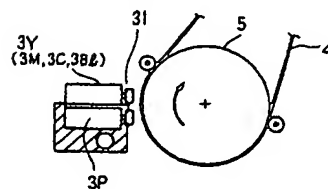
3Y…イエローインク用カートリッジ

- 3H…マゼンターインク用カートリッジ
 3C…シアンインク用カートリッジ
 3B&…黒色インク用カートリッジ
 31…ヘッド
 31P…多価金属塩含有溶液用ヘッド
 31Y…イエローインク用ヘッド
 31M…マゼンターインク用ヘッド
 31C…シアンインク用ヘッド
 31B&…黒色インク用ヘッド
 4…記録媒体
 5…プラテン（ドラム）
 6…インクポンプユニット
 71…荷電電極
 72…偏向電極
 8…ガーター

第 1 図



第 2 図



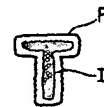
第 3 図



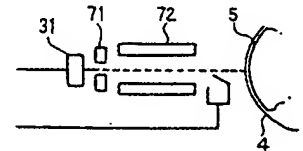
特許出願人 株式会社リコー
 代理人 弁理士 佐田 守 雄 外1名



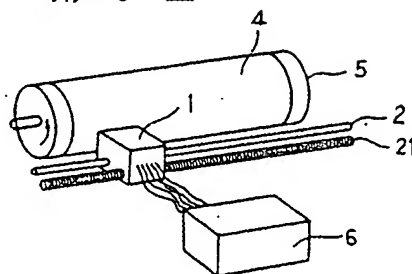
第 4 図



第 5 図



第 6 図



第 7 図

